

В целом степень использования запаса пластичности металла в процессе прокатки определяется степенью подобию формы поперечного сечения исходной заготовки и калибра.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Колмогоров В.Л. Механика обработки металлов давлением. – М.: Металлургия, 1986. – 688 с.
2. Кинзин Д.И., Рычков С.С. Оценка эффективности калибровки сортовых профилей на основе программного комплекса Deform 3d // Моделирование и развитие процессов ОМД. 2011. № 1. С. 92 – 95.
3. Шолов В.А., Литвинов Р.А., Шварц Д.Л. Моделирование процесса прокатки рельсов в универсальных калибрах // Производство проката. 2009. № 8. С. 20 – 25.
4. Тинигин А.Н. Моделирование процесса прокатки высоких горячих полос, подаваемых встык в очаг деформации // Сталь. 2012. № 7. С. 31 – 34.
5. Салганик В.М., Песин А.М., Чикишев Д.Н., Пустовойтов Д.О. Моделирование поведения поперечных угловых трещин сляба при прокатке в горизонтальных валках // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 3. С. 22 – 24.
6. Зильберг Ю.В., Ревякин С.В. Формоизменение поверхностных дефектов при прокатке в простых калибрах // Металлургическая и горнорудная промышленность. 1996. № 8. С. 23 – 25.

© 2013 г. А.А. Уманский, В.Н. Кадыков,
Ю.А. Мартынов
Поступила 9 сентября 2013 г.

УДК 538.913

Ю.Ф. Иванов^{1,2}, Ю.А. Абзаев³, О.С. Толкачев², С.Ю. Филимонов², С.В. Коновалов⁴

¹Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск)

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет

³Томский государственный архитектурно-строительный университет

⁴Сибирский государственный индустриальный университет

ПОРОШКИ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ: АНАЛИЗ ФАЗОВОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВОВ, ДЕФЕКТНОЙ СУБСТРУКТУРЫ*

Структура и свойства конструкционной керамики существенным образом зависят от состояния исходных компонентов (фазового и элементного составов, дисперсности, морфологии исходных порошков), метода их получения, компактирования и последующего спекания [1]. Одним из перспективных направлений производства конструкционной керамики является метод сухого одноосного прессования нанопорошков при одновременном воздействии мощных ультразвуковых колебаний, способствующих снижению пристеночного и межчастичного трения, что позволяет достигать более плотной упаковки частиц порошка

и, соответственно, более высокой плотности прессовок любой геометрии [2]. В процессе прессования керамических ультрадисперсных порошков под действием ультразвуковых колебаний можно влиять на дисперсность, морфологию, упругопластические свойства, плотность прессовки, однородность ее микроструктуры [3]. Однако до сих пор открытым остается вопрос влияния мощного ультразвукового воздействия на фазовый состав, параметры кристаллической структуры и дефектность метастабильных наночастиц порошка, относящихся к классу полиморфных материалов.

Цель настоящей работы – анализ фазового и элементного составов, дефектной субструктуры порошков стабилизированного иттрием

* Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука».

диоксида циркония, подвергнутых воздействию мощного ультразвука.

В качестве материала исследования использованы порошки марки TZ-8Y-S производства Tosoh, DKKK (Япония) следующего состава: $ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$ (моль). Ультразвуковую обработку порошка осуществляли по методике работы [4] при следующих параметрах: мощность ультразвука 3 кВт, время воздействия 10 мин. Прессование порошка проводили при давлении 615 МПа. Фазовый состав порошка в исходном состоянии и после ультразвуковой обработки выявляли методами рентгенофазового анализа (прибор ДРОН 4-07); относительное содержание фаз определяли по соотношению площадей характеристических дифракционных пиков для кристаллических модификаций диоксида циркония [5]; морфологию, дефектную субструктуру, элементный и фазовый составы порошка изучали методами электронной дифракционной микроскопии (прибор JEM 2100) [6, 7].

Характерные изображения частиц порошка, полученные методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии, приведены на рис. 1. Частицы порошка в исходном состоянии имеют преимущественно глобулярную форму (рис. 1, а, б); размеры частиц, измеренные по темнопольным изображениям (рис. 1, в), изменяются в пределах 15 – 50 нм.

Анализ микроэлектроннограммы (рис. 1, г) свидетельствует, что частицы порошка (рис. 1, а) являются кубической модификацией диоксида циркония. Микрорентгеноспектральный анализ отдельно взятых частиц (анализу были подвергнуты 38 частиц) порошка позволил провести исследование их элементного состава. Установлено, что средняя концентрация иттрия $7,14 \pm 1,40\%$ (ат.); минимальная и максимальная концентрации иттрия – 4,2 и 9,8 % (ат.) (рис. 2, а). Таким образом, если в среднем концентрация иттрия в порошке в исходном состоянии близка к значению, указанному в паспортных данных на материал, то в отдельно взятых частицах порошка концентрация иттрия может отличаться более чем в два раза.

Фазовый состав порошка изучали методами рентгенофазового анализа. Качественный фазовый анализ диоксида циркония ZrO_2 проводили в trial версии пакета Match с использованием открытой базы структурных данных COD [8], в которой для минералов приведены не только рентгеноструктурные данные, но и относительные координаты атомов ячеек. С помощью пакета Match были определены карточки COD стехиометрического минерала ZrO_2 различных модификаций: кубической, моноклинной, тетрагональной, орторомбической, а также легированного иттрием с тетрагональной модификацией. Обнаруженные эталонные

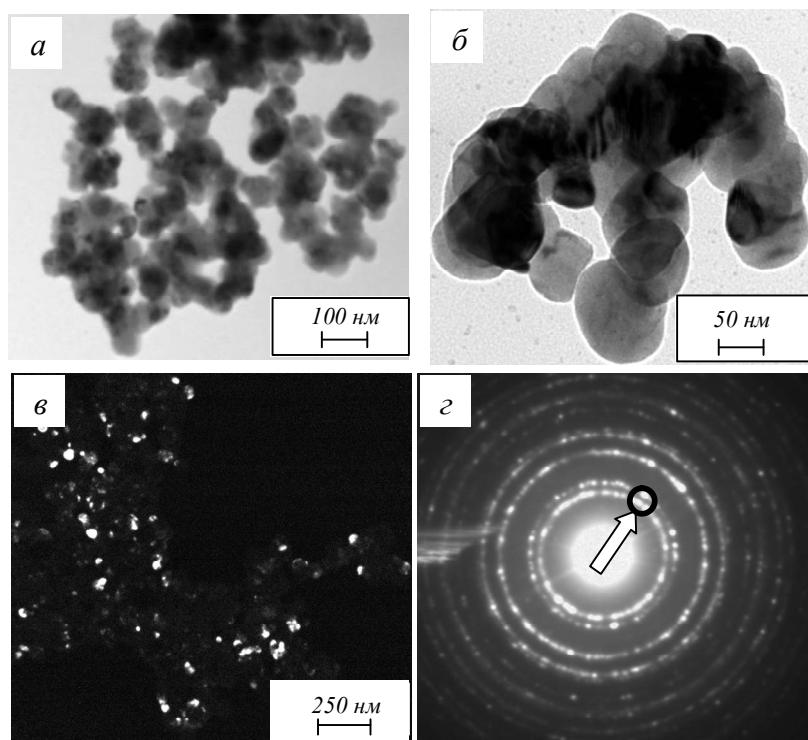


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры порошка TZ-8Y-S до обработки ультразвуком: а, б – светлое поле; в – темное поле, полученное в рефлексах $[111] + [002]$ ZrO_2 ; г – микроэлектроннограмма, полученная с совокупности частиц (окружностью выделены рефлексы, в которых получено темное поле)

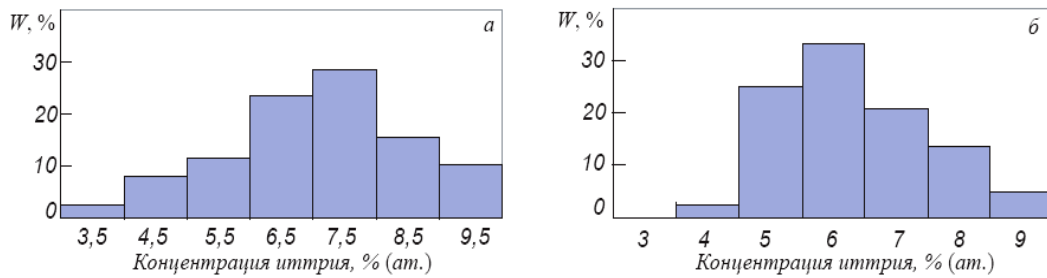


Рис. 2. Распределение иттрия в частицах порошка марки TZ-8Y-S в исходном состоянии (а) и после обработки ультразвуком (б)

карточки минерала ZrO_2 использовали для количественного фазового анализа порошка. Использовали максимальный критерий сходимости (ultra-fine) суммарной величины интегральных интенсивностей эталонных фаз к исследуемой экспериментальной дифрактограмме.

Результаты исследования фазового состава порошка в исходном состоянии, осуществленного методом дифракции рентгеновских лучей, приведены на рис. 3. Анализируя представленные результаты, прежде всего отметим многофазность исследуемых порошков: выявляются моноклинная, кубическая, тетрагональная и орторомбическая модификации диоксида циркония. Относительное содержание этих фаз определяется как концентрацией иттрия в материале, так и режимом обработки порошка.

В исследуемом порошке в исходном состоянии выявляются кубическая (основная), тетрагональная и орторомбическая модификации диоксида циркония (рис. 3, режим 1). Можно предположить, что сложный полиморф-

ный состав порошка обусловлен высоким уровнем концентрационной неоднородности иттрия в материале.

Ультразвуковая обработка порошка не приводит к изменению морфологии частиц. Как и в исходном состоянии, частицы порошка после ультразвуковой обработки имеют преимущественно глобулярную форму (рис. 4, а). Обработка порошка мощным ультразвуком существенным образом изменяет дефектную субструктуру частиц порошка (рис. 4, б, в); частицы разбиваются на разориентированные области размерами примерно 10 нм и менее. На темнопольных изображениях частиц выявляется крапчатый контраст, размеры которого изменяются в пределах 1,5 – 2,5 нм.

Микрорентгеноспектральный анализ отдельно взятых частиц (проведен анализ 87 частиц) порошка, подвергнутого ультразвуковой обработке, позволил провести исследование их элементного состава. Установлено, что средняя концентрация иттрия в частицах порошка, подвергнутых элементному микроанализу, составляет $5,85 \pm 1,20$ % (ат.); минимальное и максимальное значения концентрации иттрия 3,29 и 8,84 % (ат.) (рис. 2, б). Таким образом, ультразвуковая обработка порошка приводит к некоторому снижению концентрации иттрия.

Результаты рентгенофазового анализа порошка, подвергнутого ультразвуковой обработке, приведены на рис. 2 (режим 2). Можно отметить, что ультразвуковая обработка исследуемого порошка сопровождается снижением содержания орторомбической модификации и увеличением содержания кубической модификации.

Перед спеканием порошки подвергаются прессованию. В настоящей работе проведен структурно-фазовый анализ порошков, подвергнутых прессованию в условиях ультразвукового воздействия и без такого воздействия. Прессование порошка состава $ZrO_2 + 8$ % Y_2O_3 без ультразвукового воздействия приводит к преобразованию орторомбической и тетрагональной модификаций в кубическую (рис. 2, а,

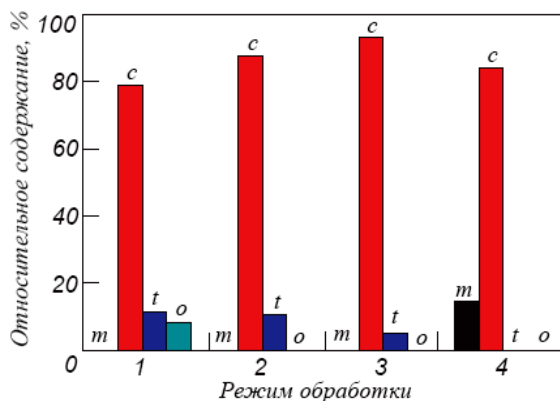


Рис. 3. Относительное содержание фаз в порошке на основе диоксида циркония состава $ZrO_2 + 8$ % Y_2O_3 , выявленное в результате сопоставления интенсивностей дифракционных максимумов:

1 – исходное состояние; 2 – состояние после ультразвуковой обработки; 3 – состояние после прессования; 4 – состояние после прессования в условиях ультразвуковой обработки; m, c, t и o – моноклинная, кубическая, тетрагональная и орторомбическая модификация диоксида циркония

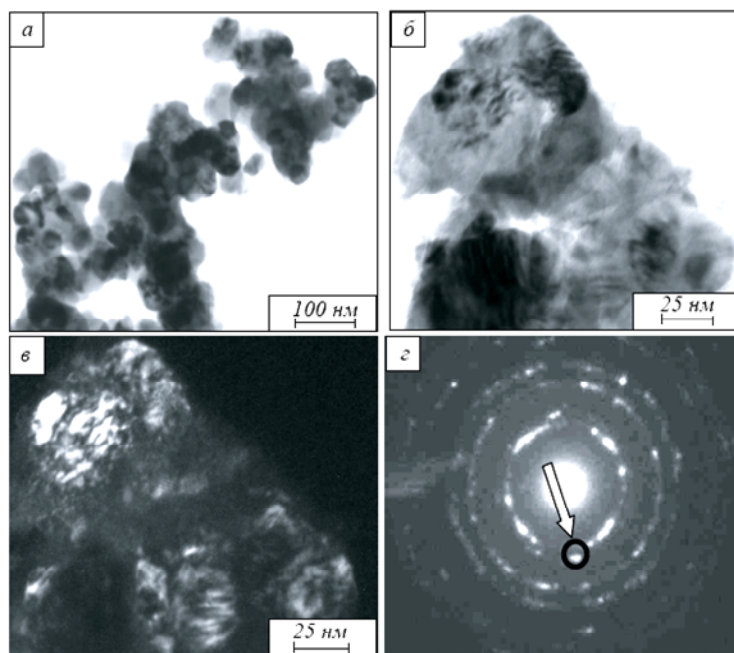


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры порошка TZ-8Y-S после обработки ультразвуком: *а, б* – светлое поле; *в* – темное поле, полученное в рефлексах $[111] + [002]$ ZrO_2 ; *г* – микроэлектронграмма, полученная с совокупности частиц, представленных на поз. *б* (окружностью выделены рефлексы, в которых получено темное поле)

режим 3). Использование ультразвука при прессовании инициирует процесс преобразования высокотемпературных модификаций диоксида циркония (кубической и тетрагональной) в моноклинную, относительное содержание которой, однако, незначительно (примерно 15 %) (рис. 2, б, режим 4). Следовательно, прессование порошка состава $\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ в условиях ультразвуковой обработки приводит к снижению уровня стабильности его высокотемпературной модификации. Последнее может быть связано, как было показано выше, со снижением концентрации иттрия в материале, обработанном мощным ультразвуком.

Выводы. Выполнен сравнительный анализ фазового и элементного составов, состояния дефектной субструктуры порошка марки TZ-8Y-S производства Tosoh, DKKK (Япония) состава $\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$. Выявлена существенная неоднородность порошка по содержанию иттрия. Показано, что обработка порошка мощным ультразвуком приводит к увеличению степени дефектности частиц диоксида циркония. Установлено, что использование ультразвука при прессовании инициирует процесс преобразования кубической и тетрагональной модификаций диоксида циркония в моноклинную.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. – М.: Наука, 1993. – 197 с.
2. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов: учеб. пособие / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, В.В. Полисадова, А.П. Зыкова. – Томск: изд. ТПУ, 2009. – 148 с.
3. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Похолоков Ю.П., Соколов В.М. // Перспективные материалы. 1999. № 3. С. 88 – 94.
4. Полезная модель № 4248 РФ. Ультразвуковая пресс-форма / В.М. Соколов, О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, Ю.П. Похолоков // Бюл. ПМПО. 1997. № 6. С. 17.
5. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. – Л.: Недра, 1990. – 288 с.
6. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – М.: Металлургия, 1973. – 584 с.
7. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. – М.: Техносфера, 2006. – 384 с.
8. Электронный ресурс. – Режим доступа: URL: <http://www.crystallography.net> (дата обращения 05.06.2013 г.).

© 2013 г. Ю.Ф. Иванов, Ю.А. Абзаев,
О.С. Толкачев, С.Ю. Филимонов,
С.В. Коновалов
Поступила 29 июля 2013 г.